



(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3227045 A1

(51) Int. Cl. 3:  
**C09D 3/78**  
C 09 D 3/62  
B 05 D 3/00

(71) Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:  
Gebauer, Gerhard, 8261 Burgkirchen, DE

Erfindungs-Anmeldung

DE 3227045 A1

BEST AVAILABLE COPY

(54) Grundierungsmittel mit einem Gehalt an aromatischem Polyetherketon-Harz für Überzüge aus Fluorkohlenstoffpolymeren

Es wird eine Grundierungsmittel, das vor allem für Überzüge aus Fluorkohlenstoffpolymeren geeignet ist, beschrieben, bestehend im wesentlichen aus

- a) 100 Gewichtsteilen eines Copolymeren von Tetrafluorethylen, Perfluor(alkyvinyl)-ether und gegebenenfalls Hexafluorpropyle oder Vinylidenfluorid,
- b) 10 bis 250 Gewichtsteilen einer Mischung von Lithiumhydroxid und feinteiligem, auf thermischem Wege erzeugtem Siliciumdioxid,
- c) 10 bis 1000 Gewichtsteilen eines aromatischen Polymersulfid-Harzes, sowie
- d) Wasser als flüssigem Träger. Bis zu 80 Gewichtsteile der Komponente a) können gegebenenfalls durch dispergierte Polytetrafluorethylen-Teilchen ersetzt sein. Das Grundierungsmittel ist speziell geeignet für den Auftrag auf Gegenstände mit unebenen Oberflächen, da seine Haftvermittlung auch in größeren Schichtdicken noch völlig ausreichend ist. Es wird angewendet für die Beschichtung sowohl von metallischen als auch nicht-metallischen Substraten, wobei anschließend eine Deckschicht aus einem Fluorkohlenstoffpolymeren aufgebracht wird, ohne daß es einer zwischenzeitlichen Wärmebehandlung bedarf.

(32 27 045)

DE 3227045 A1

Patentansprüche

1. Grundierungsmittel, bestehend im wesentlichen aus
  - a) 100 Gewichtsteilen eines Copolymeren, bestehend aus 0,5 bis 11 Gew.-% an copolymerisierten Einheiten eines Perfluor(alkylvinyl)-ethers der Formel  $CF_2=CF-OR$ , worin R ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen ist, aus 0 bis 12 Gew.-% an copolymerisierten Einheiten des Hexafluorpropylens oder Vinylidenfluorids oder Gemischen dieser beiden Monomeren und aus copolymerisierten Einheiten des Tetrafluorethylens sowie gegebenenfalls aus dispergierten Polytetrafluoroethylen-Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,05 bis 30  $\mu m$ , wobei das Gewichtsverhältnis des genannten Copolymeren zu dispergiertem Polytetrafluoroethylen 100 : 0 bis 20 : 80 beträgt,
  - b) 10 bis 250 Gewichtsteilen der Gewichtssumme von Lithiumhydroxid plus suspendiertes, feinteiliges, auf thermischem Wege erzeugtes  $SiO_2$ , wobei das Molverhältnis LiOH zu  $SiO_2$  1 : 0,5 bis 1 : 30 beträgt,
  - c) 10 bis 1000 Gewichtsteilen eines aromatischen Polyetherketon-Harzes, sowie
  - d) Wasser als flüssigem Träger.
2. Grundierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf 100 Gewichtsteile der Komponente
  - a) 10 bis 100 Gewichtsteile der Komponente b) entfallen.

- 18 -

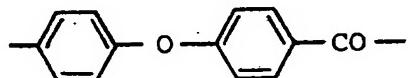
- 2 -

3. Grundierungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf 100 Gewichtsteile der Komponente a) 70 bis 300 Gewichtsteile der Komponente c) entfallen.  
5
4. Grundierungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das innerhalb der Komponente a) eingesetzte Copolymer aus 0,8 bis 6,0 Gew.-% an copolymerisierten Einheiten eines Perfluor(alkylvinyl)-ethers mit einem Perfluoralkylrest von 2 bis 4 C-Atomen und der Rest gegen 100 aus copolymerisierten Einheiten des Tetrafluorethylens besteht.  
10
- 15 5. Grundierungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das innerhalb der Komponente a) eingesetzte Copolymer aus 0,4 bis 3,0 Gew.-% an copolymerisierten Einheiten des Perfluor(propylvinyl)-ethers, aus 0,8 bis 6,0 Gew.-% an copolymerisierten Einheiten des Hexafluorpropylens und der Rest gegen 100 aus copolymerisierten Einheiten des Tetrafluorethylens besteht.
- 20 6. Grundierungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das innerhalb der Komponente a) gegebenenfalls eingesetzte dispergierte Polytetrafluorethylen ein Polytetrafluorethylen-Wachs mit einer Schmelzviskosität von 1 bis  $10^7$  Pa s ist.  
25
- 30 7. Grundierungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das innerhalb der Komponente a) gegebenenfalls eingesetzte dispergierte Polytetrafluorethylen in a) in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% anwesend ist.  
35

- 19 -

- 3 -

8. Grundierungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polyetherketon-Harz der Komponente c) im wesentlichen aus wiederkehrenden Einheiten der  
5 Formel



10 besteht.

9. Verwendung des Grundierungsmittels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Bildung haftvermittelnder Überzüge auf Metallen, Glas oder keramischen Substraten, wobei anschließend mindestens eine Deckschicht, enthaltend ein Fluorkohlenstoff-Polymeres, aufgebracht wird.  
15

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT    HOE 82/F 912  
Werk Gendorf

Dr.SC-ei

Grundierungsmittel mit einem Gehalt an aromatischem Poly-etherketon-Harz für Überzüge aus Fluorkohlenstoffpolymeren

Überzüge aus Fluorkohlenstoffpolymeren werden häufig in der Weise aufgebaut, daß zunächst eine Grundsicht auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht wird, deren wesentliche Funktion es ist, die Haftvermittlung zwischen dem an sich schlecht haftenden Fluorkohlenstoffpolymeren und dem Substrat zu bewirken. Dabei kann das 5 diese Grundsicht formende Grundierungsmittel auch Anteile des später als Decksicht aufgetragenen Polymeren in Form einer kolloidalen Dispersion enthalten 10 (Haftgrunddispersion). Auf die Grundsicht werden so dann eine oder mehrere Decksichten aus Fluorkohlenstoffpolymeren - üblicherweise in Form kolloidaler Dispersionen - aufgetragen, wobei man bestrebt ist, zwecks rationeller Arbeitsweise beim Beschichtungsvorgang möglichst 15 mit einer Schicht ausreichender Dicke auszukommen.

Von einem solchen Grundierungsmittel wird insbesondere gefordert, daß es sowohl zum zu beschichtenden Substrat als auch zu der aufzubringenden Decksicht ein möglichst 20 großes Haftvermögen besitzt und daß es einfach und fehlerfrei aufgetragen werden kann.

Die früher häufig verwendeten Grundierungsmittel, die Chromate als haftvermittelnde Komponente enthielten, 25 sind heute wegen der Toxizität der Verbindungen des sechswertigen Chroms nur noch in Ausnahmefällen in Gebrauch. Als Grundierungsmittel für Decksichten

- 2 -  
- 5 -

aus Fluorkohlenstoffpolymeren eignen sich, wie in der DE-OS 1 959 144 beschrieben, Mischungen von kolloidalen Dispersionen von Fluorkohlenstoffpolymeren mit Lithiumpolysilicat oder, wie aus der DE-OS 2 110 768 bekannt ist, Mischungen von kolloidalen, wässrigen Dispersionen von Fluorkohlenstoffpolymeren mit Lithiumhydroxid und darin feinteilig suspendiertem, auf thermischem Wege erzeugtem Siliciumdioxid. Vor der Aufbringung festhaftender Deckschichten aus Fluorkohlenstoffpolymeren müssen diese Grundierungsmittel nach dem Auftragen auf das Substrat bei Temperaturen von 80 bis 100 °C getrocknet und anschließend auf Temperaturen von 230 bis 400 °C erhitzt und sodann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Erst nach dieser Wärmebehandlung, für die ein hoher Aufwand an Energie notwendig ist und durch die ein großer Teil der Ofenkapazität einer Beschichtungsanlage blockiert wird, ist es möglich, einen weiteren Überzug aus Fluorkohlenstoffpolymeren aufzutragen und dabei eine ausreichende Haftung zwischen Grundierung und Deckschicht zu erzielen.

In der EP-OS 14 974 ist ein Grundierungsmittel beschrieben, das sich einerseits aus Copolymeren von Tetrafluorethylen mit Perfluor(alkylvinyl)-ethern (wobei diese Copolymeren gegebenenfalls noch Hexafluorpropylen oder Vinylidenfluorid enthalten können), andererseits aus einem Gemisch von wässriger Lithiumhydroxidlösung mit darin fein suspendiertem, auf thermischem Wege hergestelltem Siliciumdioxid zusammensetzt. Auf solche Grundierungsmittel können Deckschichten aus Fluorkohlenstoffpolymeren-Dispersionen aufgebracht werden, ohne daß eine aufwendige Trocknung und Temperung im Anschluß an das Aufbringen des Grundierungsmittels zwischengeschaltet werden muß.

Deckschichten aus Fluorkohlenstoffpolymeren haften vorzüglich auf einer mit dem genannten Gemisch gemäß EP-OS 14 974 hergestellten Grundsicht, wenn diese Grundsicht eine bestimmte kritische Schichtdicke, die etwa im Bereich von 10 µm liegt, nicht überschreitet. Falls die Schichtdicke der Grundsicht wesentlich größer als 10 µm ist, dann kann kein ausreichend fester Verbund zwischen Grundsicht und einer darauf aufgebrachten Deckschicht erzielt werden. Natürlich wird man aus Gründen der Wirtschaftlichkeit darauf bedacht sein, die Schichtdicke der Grundsicht möglichst klein zu halten, doch läßt es sich in vielen Fällen nicht verhindern, daß beim Auftrag der Grundsicht diejenigen Schichtdicken überschritten werden, bei denen noch ein fester Verbund zwischen Grund- und Deckschicht sicher gewährleistet ist. Dieser Fall tritt zum Beispiel ein bei der Durchführung einer Innenbeschichtung von Töpfen mit kleinen Durchmessern und hohen Seitenwänden mittels Spritzpistole. Um sicherzustellen, daß die gesamte Innenoberfläche mit der Grundsichtdispersion bedeckt ist, muß soviel Material aufgesprüht werden, daß die kritische Schichtdicke an einigen Stellen des Substrats bereits überschritten wird und deshalb an diesen Stellen keine ausreichende Haftung mehr erzielt werden kann. Ein weiteres Beispiel für das Auftreten größerer Schichtdicken an der Grundsicht sind Substrate mit gehämmertem Untergrund, wo in den kalottenförmigen Vertiefungen gleichfalls eine Einhaltung einer solchen Maximalschichtdicke praktisch nicht möglich ist.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Grundierungsmittel für den späteren Auftrag von Decksicht-Dispersionen aus Fluorkohlenstoffpolymeren zu entwickeln, welches auch bei Schichtdicken von über 10 µm gute Hafteigenschaften besitzt und auf das bereits nach der Trocknung an der Luft bei etwa Raumtemperatur ohne

zwischenzeitliche Wärmebehandlung der Auftrag einer Deckschicht aus Fluorkohlenstoffpolymeren ohne Einbuße an diesen Hafteigenschaften erfolgen kann.

- 5 Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst durch ein Grundierungsmittel, bestehend aus  
a) 100 Gewichtsteilen eines Copolymeren, bestehend aus  
0,5 bis 11 Gew.-% an copolymerisierten Einheiten  
eines Perfluor(alkylvinyl)-ethers der Formel  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}$ ,  
10 worin R ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen  
ist, aus 0 bis 12 Gew.-% an copolymerisierten Einhei-  
ten des Hexafluorpropylens oder Vinylidenfluorids  
oder Gemischen dieser beiden Monomeren und aus co-  
polymerisierten Einheiten des Tetrafluorethylens  
15 sowie gegebenenfalls aus dispergierten Polytetra-  
fluorethylen-Teilchen mit einer mittleren Teilchen-  
größe von 0,05 bis 30  $\mu\text{m}$ , wobei das Gewichtsverhält-  
nis des genannten Copolymeren zu dispergiertem Poly-  
tetrafluorethylen 100 : 0 bis 20 : 80 beträgt,  
20 b) 10 bis 250 Gewichtsteilen der Gewichtssumme von  
Lithiumhydroxid plus suspendiertes, feinteiliges,  
auf thermischem Wege erzeugtes  $\text{SiO}_2$ , wobei das Mol-  
verhältnis  $\text{LiOH}$  zu  $\text{SiO}_2$  1 : 0,5 bis 1 : 30 beträgt,  
c) 10 bis 1000 Gewichtsteilen eines aromatischen Poly-  
25 etherketon-Harzes, sowie  
d) Wasser als flüssigem Träger.

Das als Komponente a) eingesetzte Copolymeren besteht  
aus 0,5 bis 11, vorzugsweise 0,8 bis 6,0 Gew.-% an co-  
30 polymerisierten Einheiten eines Perfluor(alkylvinyl)-  
ethers der Formel  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}$ , worin R ein Perfluoralkyl-  
rest mit 1 bis 10, vorzugsweise ein geradkettiger mit  
2 bis 4 und insbesondere mit 3 C-Atomen ist, und aus  
0 bis 12, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-% an copolymeri-  
35 sierten Einheiten des Vinylidenfluorids oder vorzugs-  
weise Hexafluorpropylens. Der Rest, jeweils bezogen auf

- 5 -

- 8 -

das Gesamtgewicht des Copolymeren, besteht aus copolymerisierten Einheiten des Tetrafluorethylen. Insbesondere bevorzugt als Komponente a) ist ein Copolymeres, bestehend aus 0,4 bis 3,0 Gew.-% copolymerisierten Einheiten des Hexafluorpropylens und 0,8 bis 6,0 Gew.-% copolymerisierten Einheiten des Perfluor(propylvinyl)-ethers, wobei ebenfalls der Rest aus copolymerisierten Einheiten des Tetrafluorethylen besteht. Die Herstellung solcher Copolymerer ist bekannt und beispielsweise beschrieben in den US-Patentschriften 3 132 123, 3 235 537, 3 528 954, 3 642 742, 3 635 926 und die der bevorzugten Terpolymeren in der US-Patentschrift 4 029 868 und in der deutschen Offenlegungsschrift 2 639 109.

15 Im erfindungsgemäßen Grundierungsmittel kann gegebenenfalls ein Teil der 100 Gewichtsteile des die Komponente a) ausmachenden, oben definierten Copolymeren durch im flüssigen Träger dispergierte Polytetrafluorethylen-  
20 Teilchen ersetzt sein, und zwar in einem Anteil bis zu 80, vorzugsweise bis zu 50 Gewichtsteilen. Somit beträgt das Gewichtsverhältnis von Copolymeren der oben definierten Art zu dispergiertem Polytetrafluorethylen innerhalb der Komponente a) 100 : 0 bis 20 : 80, vor-  
25 zugsweise 100 : 0 bis 50 : 50. Dabei können diese Polytetrafluorethylen-Teilchen sowohl als Teilchen kolloidaler Größe dispergiert oder als Teilchen überkolloidaler Teilchengröße suspendiert sein. Die mittlere Teilchengröße dieser Polytetrafluorethylen-Teilchen soll  
30 0,05 bis 30 µm betragen, bevorzugt ist ein Bereich von 0,1 bis 3 µm. Unter Polytetrafluorethylen soll dabei nicht nur das übliche hochmolekulare Polytetrafluorethylen verstanden werden, sondern dieser Begriff erfasst im Sinne dieser Erfindung auch die sogenannten  
35 Polytetrafluorethylen-Wachse, die durch Abbau von hochmolekularem Polytetrafluorethylen oder durch Telomerisationsreaktionen von Tetrafluorethylen gebildet werden.

- 6 -

- 9 -

Sie besitzen eine Schmelzviskosität von 1 bis  $10^7$ , vorzugsweise von 10 bis  $10^5$  Pa s (gemessen mit dem Hochdruck-Kapillarviskosimeter bei 380 °C, 21 kp/cm<sup>2</sup> Extrusionsdruck, Düsenabmessung 1 mm Durchmesser und 10 mm Länge, wie beschrieben in der DE-PS 24 14 389).

Bevorzugt sind jedoch diejenigen Grundierungsmittel, die als Fluorkohlenstoffpolymer-Komponente ausschließlich die Copolymeren in der Komponente a) enthalten.

Bezogen auf die 100 Gewichtsteile der Komponente a) enthält das erfindungsgemäße Grundierungsmittel als Komponente b) ein Gemisch aus Lithiumhydroxid und im flüssigen Träger suspendiertem, feinteiligem, auf thermischem Wege erzeugtem Siliciumdioxid in einem Anteil von 10 bis 250 Gewichtsteilen, vorzugsweise 10 bis 100 Gewichtsteilen Feststoff. Das Molverhältnis von LiOH : SiO<sub>2</sub> in dieser Mischung beträgt 1 : 0,5 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 12. Das im Rahmen dieser Mischung eingesetzte feinteilige, auf thermischem Wege hergestellte Siliciumdioxid ist ein Handelsprodukt. Es wird nach bekannten Verfahren entweder durch Verbrennung von bestimmten Siliciumverbindungen, wie zum Beispiel von SiCl<sub>4</sub> oder Siliciumwasserstoffen, in Gegenwart von Sauerstoff erzeugt oder durch Sublimation von Siliciumverbindungen, wie zum Beispiel von Quarz, Kieselsäure und anderen Silicium-Sauerstoff-Verbindungen, im Lichtbogen gewonnen. Dieses auf thermischem Wege hergestellte SiO<sub>2</sub> liegt fast ausschließlich in Form agglomerierter Teilchen vor, die eine relativ breite Teilchengrößen-Verteilung besitzen, die sich im Bereich 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,05 bis 25 µm bewegt, wobei die mittlere Teilchengröße etwa bei 0,5 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 µm liegt.

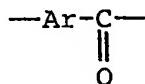
- 7 -  
- 10 -

Zur Herstellung solcher Siliciumdioxid-Suspensionen in einer Lithiumhydroxid-Lösung wird das Lithiumhydroxid in entsalztem Wasser gelöst und das feinkörnige, thermisch behandelte  $\text{SiO}_2$  eingerührt.

5

Als weitere Komponente c) enthält das erfindungsgemäße Grundierungsmittel ein aromatisches Polyetherketon-Harz, bezogen auf die 100 Gewichtsteile a), in einem Anteil von 10 bis 1000 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 70 bis 300 10 Gewichtsteilen. Thermoplastische aromatische Polyetherketone, wie sie innerhalb des erfindungsgemäßen Grundierungsmittels Anwendung finden, sind gekennzeichnet durch sich wiederholende Einheiten der allgemeinen Formel

15



Ar ist darin ein zweiwertiger aromatischer Rest, insbesondere

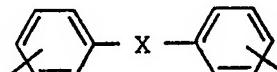
20



25

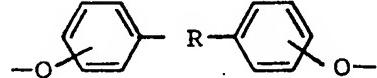
Dieser aromatische Rest kann gegebenenfalls von Einheit zu Einheit in der Polymerkette variieren, wobei zumindest einige Einheiten Ethergruppen enthalten, das heißt Ar die Bedeutung

30



hat, worin X Sauerstoff ist. Desgleichen kann X auch der Rest eines aromatischen Diols sein, wie er sich in der Formel

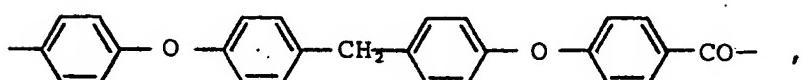
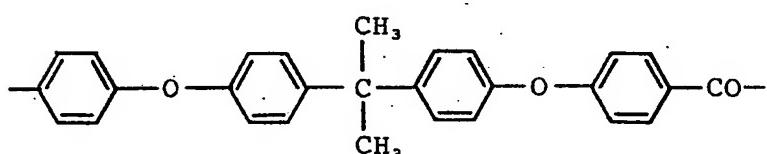
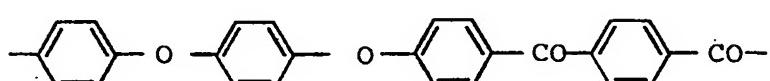
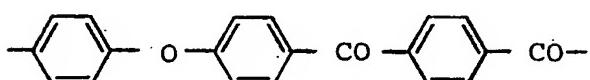
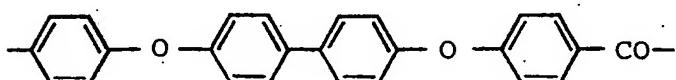
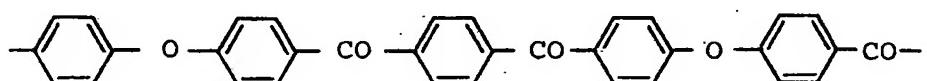
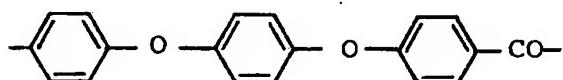
35



ausdrückt, worin R ein Alkylenrest mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise ein solcher der Formel  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  ist.

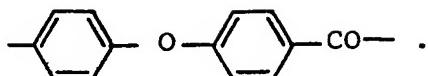
~~- 8 - 11 -~~

Beispiele für solche in Polyetherketonen wiederkehrende Einheiten, die in wechselnden Kombinationen anwesend sein können, sind



- 9 -  
- 12 -

## vorzugsweise



- 5 Thermoplastische aromatische Polyetherketon-Harze sind dem Fachmann bekannt. Vertreter dieser Klasse von hoch-temperaturbeständigen, thermoplastischen Harzen und Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise bekannt aus den US-Patentschriften 3 751 398, 3 914 298,  
10 3 925 307, 3 953 400, 3 956 240, 3 965 146, 4 024 314, 4 111 908, den britischen Patentschriften 971 227, 1 019 226, 1 019 458, 1 078 234, 1 086 021, 1 102 679, 1 153 527, 1 164 817, 1 177 183, 1 383 393, 1 387 303, 1 414 421, 1 414 422, 1 414 423, 1 567 190 und der  
15 europäischen Offenlegungsschrift 1 879.

Die für das erfindungsgemäße Grundierungsmittel verwen-  
deten Polyetherketone sollen im allgemeinen eine in-  
härente Viskosität von 0,01 bis 0,4 besitzen. Die inhärente  
20 Viskosität wird an einer Lösung von 1 g Polyetherketon  
in 100 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure bei 25 °C ge-  
messen.

Das erfindungsgemäße Grundierungsmittel enthält schließ-  
lich als Komponente d) Wasser als flüssigen Träger. Der  
Anteil der Komponente d) ist nicht kritisch, jedoch  
sollten gewisse Grenzen in bezug auf den Gesamtfest-  
stoff (Gewichtssumme a + b + c) eingehalten werden. Das  
Verhältnis von Gesamtfeststoff zu Wasser sollte zweck-  
mäßig 10 : 90 bis 60 : 40, vorzugsweise 20 : 80 bis  
30 40 : 60 betragen. Für einige Anwendungsfälle ist es

- 10 -  
- 13 -

von Vorteil, einen Anteil von 1 bis 20 Gew.-% des als flüssigen Träger verwendeten Wassers durch ein mit Wasser mischbares und feuchthaltendes organisches Lösemittel, wie Glycerin, ein Glykol oder einen Glykolether,

5 zu ersetzen, um die Trocknungsgeschwindigkeit des Grundierungsmittels zu vermindern.

- Gegebenenfalls können dem erfindungsgemäßen Grundierungsmittel noch die üblichen Füllstoffe und Pigmente, wie
- 10 zum Beispiel Eisenoxid, Ruß, Glimmer und Titandioxid zugesetzt werden, wobei der Anteil 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) plus b) plus c), beträgt.
- 15 Das in der Komponente a) enthaltene Copolymere wird vorzugsweise in Form einer kolloidalen Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,05 bis 3 µm eingesetzt. Dafür können kolloidale Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 20 Gew.-% an Polymer-Feststoff verwendet werden, wie sie direkt aus der Emulsionspolymerisation der genannten Comonomeren erhältlich sind.
- 20 Zweckmäßigerweise werden solche Dispersionen jedoch zunächst mittels bekannter Methoden, beispielsweise durch Dekantieren oder durch einen Ultrafiltrationsprozeß (wie beschrieben in der europäischen Patentanmeldung 15 481) auf einen Polymer-Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% aufkonzentriert. Die Copolymeren der Komponente a) können jedoch auch in Form eines aus kolloidalen Dispersionen durch Koagulation (beispielsweise durch Ausrühren unter Anwendung hoher Scherkräfte oder durch Zusatz von Elektrolyten) gewonnenen Pulvers eingesetzt werden. Derartige Pulver werden dann in Wasser aufgeschlämmt, wobei die so erhaltenen Dispersionen mittlere Teilchengrößen im Bereich von 3 bis 30 µm aufweisen.
- 25 Schließlich können auch Suspensionspolymerivate verwendet werden, wie sie durch das Verfahren der Suspensionspolymerisation der genannten Comonomeren erhältlich
- 30
- 35

- 11 -  
- 14 -

sind, die ebenfalls eine mittlere Teilchengröße von 3 bis 30 µm aufweisen oder auf diese Teilchengröße gemahlen werden können, wobei diese Pulver ebenfalls Teilchengrößen im Bereich 3 bis 30 µm für den Einsatz im erfindungsgemäßen Grundierungsmittel besitzen sollen.

Die Komponente c) wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Suspension zugesetzt. Die Suspension wird durch Mahlen der Harzkomponente in Wasser mit den üblichen Abreibaggregaten, wie Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen hergestellt. Der Feststoffgehalt dieser Suspension beträgt üblicherweise 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Zur Stabilisierung ist es zweckmäßig, der Suspension vor dem Abreiben 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, eines anionischen oder nichtionischen, oberflächenaktiven Dispergiermittels zuzusetzen, wie beispielsweise Natriumlaurylsulfat oder oxethylierte Octylphenole.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Grundierungsmittel in der Weise hergestellt, daß man wäßrige Suspensionen oder kolloidale Dispersionen des Copolymeren der Komponente a) mit der zuvor beschriebenen wäßrigen Suspension der Komponente b), bestehend aus dem Gemisch aus LiOH, und auf thermischem Wege herstelltem SiO<sub>2</sub>, und der Suspension, welche die Komponente c) enthält, zusammenmischt. Der gewünschte Gehalt an Wasser als flüssigem Träger wird entweder durch geeignete Konzentration der zu mischenden Komponenten vorgegeben oder durch nachträgliche Wasserzugabe eingestellt.

Falls in der Komponente a) dispergiertes Polytetrafluorethylen anwesend ist, wird dieses ebenfalls zweckmäßigerverweise als wäßrige Suspension oder kolloidale Dispersion zugemischt. Die Reihenfolge des Zusammenmischens kann beliebig erfolgen. Werden jedoch einer der beiden

- 12 -  
- 15 -

- Anteile der Komponente a) oder beide als Pulver eingesetzt, so kann dieses Pulver bereits zusammen mit der Komponente c) als Suspension in einem Abreibaggregat vermahlen werden. Gegebenenfalls kann auch die Komponente b) beim Mahlprozeß anwesend sein. Werden die Anteile der Komponente a) in Form einer kolloidalen wässrigen Dispersion verwendet, so sollte diese erst nach dem Mahlprozeß zugesetzt werden. Falls das erfindungsgemäße Grundierungsmittel Pigmente enthält, werden
- 5 diese zweckmäßigerweise zusammen mit der Komponente c) gemahlen. Sie können jedoch auch zu a) oder b) oder deren Mischungen zugemischt werden.
- 10

- Der Auftrag des erfindungsgemäßen Grundierungsmittels
- 15 erfolgt nach bekannten Methoden, wie beispielsweise durch Tauchen, Aufwalzen oder Aufspritzen. Bei einem Auftrag werden Schichtdicken von etwa 5 bis 40 µm erzielt. Zuvor wird der zu beschichtende Untergrund, falls es sich um eine glatte Oberfläche handelt, zweckmäßigerweise durch
- 20 Sandstrahlen oder Ätzen aufgerauht.

- Nach dem Auftrag und anschließend kurzzeitigem Trocknen der Grundierung an der Luft bei Raumtemperatur oder wenig darüber (15 bis 40 °C) kann bereits die Deckschicht,
- 25 bestehend aus Fluorkohlenstoffpolymeren, aufgetragen werden. Gegebenenfalls kann auf diese Trocknung sogar verzichtet werden und die Deckschicht auf die noch feuchte Grundschicht aufgebracht werden. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Grundierungsmittels gegenüber
- 30 den aus der EP-OS 14 974 bekannten Grundierungsmitteln, die nur die Komponenten a) und b) und einen flüssigen Träger enthalten, besteht darin, daß auch bei Schichtdicken der Grundierung von über 10 µm hervorragende Hafteigenschaften von Deckschichten aus Fluorkohlenstoffpolymeren erreicht werden. Das erfindungsgemäße
- 35

- 13 -  
- 16 -

Grundierungsmittel eignet sich deshalb vorzüglich für die Beschichtung von kompliziert geformten Gegenständen, bei denen aufgrund ihrer Form kein gleichmäßig dünner Schichtauftrag möglich ist und deshalb die kritische

- 5 Schichtdicke überschritten wird, bei der mit den bekannten Grundierungsmitteln keine ausreichende Haftung mehr erzielt werden kann.

Als Deckschicht kann eine Polytetrafluorethylen-Dispersion verwendet werden, die gegebenenfalls mit bekannten Additiven, wie Pigmenten, anionischen, kationischen und/ oder nichtionischen Netzmitteln, Verlaufmitteln und Hilfsfilmbildnern versehen ist. Als Netzmittel haben sich beispielsweise bewährt mit 8 bis 10 mol Ethylen-oxid oxethyliertes Nonylphenol oder Natriumlaurylsulfat, als Verlaufmittel werden Toluole und als Hilfsfilmbildner zum Beispiel kleine Anteile von Siliconharzen, wie in den US-Patentschriften 2 462 242 und 2 470 593 beschrieben, verwendet. Auch andere hoch-temperaturbeständige thermoplastische Harze, wie Polyethersulfone, Polyarylensulfide, Polyamidimide und Polyimide sind als Hilfsfilmbildner geeignet.

Als Deckschicht sind ferner geeignet Dispersionen von Copolymeren, hergestellt aus Perfluor(alkylvinyl)-ethern und Tetrafluorethylen und gegebenenfalls noch einem Drittmonomeren, wie Hexafluorpropylen oder Vinyliden-fluorid, insbesondere in der gleichen Zusammensetzung wie die Copolymeren der Komponente a). Geeignet sind jedoch auch andere Copolymeren des Tetrafluorethylens mit fluorierten, insbesondere perfluorierten Monomeren, wie beispielsweise die seit langem bekannten Copolymeren des Tetrafluorethylens mit Hexafluorpropylen. Auch Mischungen von kolloidalen Polytetrafluorethylen-Dispersionen und solchen Copolymer-Dispersionen können als

- 14 -  
- 13 -

Deckschicht Verwendung finden. Derartige Zusammensetzungen können wie die Polytetrafluorethylen-Dispersionen mit Pigmenten, Netzmitteln, Verlaufmitteln und Filmbildnern modifiziert werden.

5

Nach dem Auftrag der Deckschicht wird der gesamte Überzug bei 80 bis 300 °C getrocknet und anschließend bei 290 bis 460 °C, vorzugsweise bei 320 bis 400 °C, eingearbeitet. Die Trocknungs- und Einbrennzeit beträgt

10

zweckmäßig je 5 bis 30 Minuten.

15

Das erfindungsgemäße Grundierungsmittel wird bevorzugt zur Herstellung von Grundierungen für festhaftende Antihaftbeschichtungen für Koch-, Back-, Brat- und Grillvorrichtungen, aber auch von Gleitelementen und Dosiervorrichtungen verwendet werden, wobei die zu beschichtenden Gegenstände so geformt sein können, daß kein gleichmäßiger Schichtauftrag des Grundierungsmittels möglich ist.

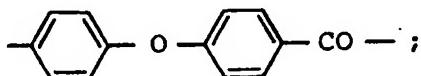
- 18 -  
- 18 -

Die Erfindung wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel

100 g eines Polyetherketons (bestehend im wesentlichen aus wiederkehrenden Einheiten der Formel

5



inhärente Viskosität 0,14 , gemessen an 1 g des Poly-  
 10 etherketons in 100 cm<sup>3</sup> konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C) werden in 10 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird unter Rühren in 50 l Wasser getropft. Der dabei sich bildende Niederschlag aus feinverteiltem Poly-  
 15 etherketon wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen, der Filterkuchen aufgenommen und soviel Wasser hinzugefügt, bis das Gesamtgewicht Polyetherketon und Wasser 1 kg beträgt. Anschließend werden 5 g eines nicht-ionischen Netzmittels (Octylphenol oxethyliert mit im Mittel 9 Ethylenoxid-Einheiten) unter Rühren zugemischt.  
 20 Die Mischung wird dann 24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen.

Zu 50 g einer so erhaltenen 10 gew.-%igen Suspension werden 10 g einer 50 gew.-%igen Terpolymer-Dispersion hinzugemischt. Dieses Terpolymere besteht aus 1,5 Gew.-% an copolymerisierten Hexafluorpropylen-Einheiten, 3,5 Gew.-% an copolymerisierten Perfluor(propylvinyl)-ether-Einheiten und 95 Gew.-% an copolymerisierten Tetrafluorethylen-Einheiten und besitzt einen Schmelzpunkt von 307 °C und einen Schmelzindex von 30 g/10 min (372 °C; 5 kg Belastung). Zu dieser Mischung wird unter Rühren eine zweite Mischung, die durch Lösen von 0,3 g Lithiumhydroxid und 3 g auf thermischem Wege hergestelltes Siliciumdioxid in 13,2 g Wasser erhalten wurde, hinzugefügt.

35

- 16 -  
- A -

Die Grundschichtdispersion wird mittels Spritzpistole auf Aluminiumplatten bis zu einer Schichtstärke von 20 µm aufgetragen. Die Oberfläche der Aluminiumplatten wurde zuvor durch Sandstrahlen mit Korund (100 bis 120 µm Korngröße) bis zu einer Tiefe von 5 bis 10 µm aufgerauht.

5 Die beschichteten Aluminiumplatten werden 10 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend wird eine Deckschichtdispersion mittels Spritzpistole aufgetragen. Diese Dispersion besitzt folgende Zusammensetzung: 100 Gewichtsteile einer 60 gew.-%igen Polytetrafluorethylen-Dispersion, 1 Gewichtsteil Natriumlaurylsulfat, 6,1 Gewichtsteile eines nichtionischen Netzmittels (Octylphenol oxethyliert mit im Mittel 9 Ethylenoxid-Einheiten) 3 Gewichtsteile Glykol, 1 Gewichtsteil

10 Farbruß, 17,1 Gewichtsteile Titandioxid, 10 Gewichtsteile einer Lösung von 50 Gew.-% Siliconharz in Ethylacetat und Xylol (2 : 1), 5 Gewichtsteile Xylol und 5 Gewichtsteile Tetralin. Beide Schichten werden 10 Minuten bei 90 °C und 10 Minuten bei 250 °C getrocknet und

15 20 10 Minuten bei 420 °C eingearbeitet.

Auf der erhaltenen Beschichtung wird die Haftfestigkeit nach DIN 53 151 (Gitterschnitt-Test) geprüft. Man erhält eine Haftfestigkeit von GT 0.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**